

(Patent) 2001-068424

Dated Received: October 14, 2003

(Name of Item) Reasons for Submission

--

(Name of Document) Publications and Others

(Date of Submission) October 10, 2003

(Addressed to) Director General of the Patent Office

(Indication of the Case)

(Application Number) Toku Gan 2001-68424

(Application Laid-Open Number) Toku Gan 2002-265278

(Title of the Invention) Titanium Oxide Powder and A Method for Its Preparation, A Method for the Preparation of Barium Titanium Powder, Dielectric Ceramics and Laminated Ceramic Condenser.

(Submitter)

(Address) Omitted (Not Verified) Documents Attached

(Name) Omitted (Not Verified) 5 ////////////// 335

Reference 1

International Kokai (Laid Open) No. 01/81245, Laid Open Date: November 1, 2001, Priority Date: April 25, 2000, Toku Gan 2000-124816, Priority Date: February 19, 2001, Toku Gan 2001-041462

Reference 2

Titanium Oxide, Physical Properties and Application Techniques, Gaku Kiyono, published by Gihodo Publishers, 1991, p. 54.

(Reason for Submission)

(1) Essence of the Reason for Submission:

This application was submitted on March 12, 2001, with the application having been laid open on September 18, 2002.

However, the inventions according to Claims 1 through 5 of this application are inventions whose priority date was prior to the application date of this application and which were described in a publication (Reference 1) which was laid open to the public subsequent to this application. Accordingly, they are not to be granted patents pursuant to the stipulations contained in Article 29, Clause 2 of the Law of Patents.

The reason for the above decision will be described below:

(2) Inventions According to This Application:

As was described in the Scope of Claim for Patent in the Official Gazette of Laid-Open Publications, it is believed that the inventions according to Claims 1 through 5 of this application are as follows:

(Claim 1) Titanium oxide powder wherein a barium compound is caused to exist on the surface of each particle.

(Claim 2) Titanium oxide powder as described in Claim 1, wherein the amount of said barium compound is such that barium is in the range between 0.001 and 0.1 mol as compared with 1.0 mol of titanium.

(Claim 3) Titanium oxide powder as described in either Claim 1 or Claim 2, where said barium compound is attached to the surface of each of said particles in an amorphous state.

(Claim 4) Titanium oxide powder as described in either Claim 1 or Claim 2, where said barium compound is attached to the surface of each of said particles in the form of BaCO_2 and in an amorphous state.

(Claim 5) Titanium oxide powder as described either in Claim 1 or Claim 2, where said barium compound exists on the surface of each of the said particles in the state of having been reacted with titanium oxide.

(3) Contents of the References Submitted:

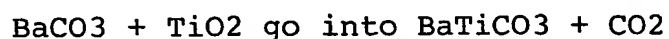
(A) Reference 1 is a publication whose date of priority was prior to the date of this application and which was laid open to public inspection subsequent to this application.

Each item described and its equivalent are as follows:

(i) The section dealing with the background technology on page 1 of the specification called Reference 1 (from line 16 to line 24) contains the following descriptions:

Dielectric barium titanium is produced in the solid-phase

reaction between titanium oxide and barium carbonate at a temperature of approximately 1200 degrees centigrade:



According to this reaction, barium carbonate is decomposed approximately at the temperature of 700 degrees centigrade, thereby producing BaO whose ionic property is high. This is solidly dissolved into the TiO₂ particles of covalent bonding property, thereby producing barium titanate. The grain diameter of the barium titanate is determined by the size of the TiO₂ crystals at the time of the reaction. Accordingly, the crystallinity and the particle size of titanium oxide used as the material become important. In addition,

In other words, the above descriptions mean that barium oxide (a compound) exists around the particles of titanium oxide.

(ii) Descriptions on line 6 and thereafter in Reference 1 contain the following:

This invention relates to a method for the preparation of an oxide composition containing titanium oxide as will be described below, the oxide compositions containing titanium oxide and compositions containing said oxide compounds which are obtained by the use of said method.

(iii) Lines 9 through 13 on page four of Reference 1 contain the following descriptions:

A method for the preparation of oxide compositions containing titanium oxide in the gaseous-phase preparation of oxide compositions containing titanium oxide, characterized in that a material gas containing titanium tetrachloride and an oxidizing gas are respectively pre-heated to a temperature above 700 degrees centigrade and same is

reacted with the solution or the slurry of a salt that contains a metallic element, thereby producing an oxide composition in the state of fine particles having a BET specific surface area of from five to 200 m²/g.

(iv) Lines 14 and 15 on page four of Reference 1 contain the following descriptions:

A method for the preparation of an oxide composition containing titanium oxide as described in Item 1 mentioned above where the oxide compound contains a bonding of titanium, oxygen and a metallic element.

In addition, lines 24 through 26 on page four of Reference 1 contain the following descriptions:

(v) 4. A method for the preparation of an oxide composition containing titanium oxide as described in either Item 1 or Item 2 mentioned above, where the salt that contains a metallic element is the salt of at least one kind as selected from a group consisting of hydroxides, halides, nitrates, sulfates, and carbonates containing an alkaline earth metal.

In other words, it is stated on page four of Reference 1 that an alkaline earth metal salt can be used as a metallic element in connection with the reaction with the solution or slurry of a salt containing a metallic element for the purpose of preparing an oxide composition that contains a bonding of titanium, oxygen and an element of the metallic system on the basis of the background technology for producing such titanium oxide in the state of fine particles as will produce barium titanate by solidly dissolving BaO as described on page one of Reference 1 into the TiO₂ particles.

In view of the fact that it is technical common-sense that the alkaline earth metals include, amongst the elements belonging to Group II on the Periodic

Table, beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium and radium, it is obvious that the oxide compositions that contain a bonding of titanium, oxygen and a metal element as mentioned above means those in which there is barium oxide (compound) around the particles of titanium oxide.

(vi) Lines 4 and 5 on page 11 of Reference 1 also contain the following descriptions:

Aforesaid salt containing a metallic element can be supplied to the reactor in the form of a solution or in the state of a slurry; however, it is desirable to supply same in the form of a solution.

(vii) Lines 10 through 15 on page 12 in Reference 1 contain the following:

The salt solution or slurry containing a metallic element is introduced toward the reaction mixture of titanium tetrachloride and oxidizing gas. The gas that has been introduced into the reaction tube and the salt solution or slurry containing a metallic element are reacted and then suddenly cooled by means of a cooling gas. Thereafter, same is sent to a bag filter 5 and the oxide composition in the state of fine particulate oxide is captured. The particles that have been captured are heated for a period of 0.5 through four hours at a temperature in the range between 300 and 600 degrees centigrade in air atmosphere for desalting.

(viii) Lines 1 and 2 on page 13 of Reference 1 contain the following descriptions:

The average primary grain diameter of the fine particulate oxide composition according to this invention has a range between 0.008 (μ m) and 0.3 (μ m) and,

preferably a range between 0.015 (μ m) and 0.15 (μ m).

(ix) Lines 7 through 11 on page 13 of Reference 1 further contain the following descriptions:

The particulate oxide composition which is obtained by the manufacturing method according to this invention may assume a core/shell structure by means of various oxide metal crystalline structures. For example, in the particulate oxide composition of the titanium - metal system containing a mixed crystalline state where a bonding of titanium, oxygen and various kinds of metals exists inside the primary grains, a structure which is rich in TiO_2 phase in the core and different metal oxide phase in the shell is observed.

Along with the descriptions on page four of Reference 1 to the effect that barium can be used as a different kind of metal, a structure which is rich in TiO_2 at the core and oxide barium phase in the shell is described here.

(B) Reference 2 is the reference where the basic properties of titanium oxide are described. In the bottom section on page 54 of this Reference 2 (in Chapter 4: Basic Properties of Titanium Oxide), it is stated that the surface OH density of the titanium oxide particles is in the range between 9 and 11 OH/nm^2 in rutile and between 12 and 14 OH/nm^2 in anatase.

(4) On Lack of Newness Based on Descriptions in Publications.

a. On Claim 1:

(A) Comparison between the invention according to Claim 1 and the invention described in Reference 1.

The invention according to Claim 1 of this application relates to titanium oxide powder in which a barium

compound is caused to exist on the surface of each grain.

In view of the descriptions on page four of Reference 1 as explained in Items (iii) through (v) mentioned above and in the light of the technical common knowledge that the alkali earth metals include the barium amongst the elements in Group II on the Periodic Table as described in Item (v), it is obvious that the oxide compound including the bonding of titanium, oxygen and a metallic element as described in Reference 1 means those wherein oxide barium (a compound) exists around the grains of titanium oxide.

As was described in Item (i) above, moreover, page 1 of the specification of Reference 1 contains descriptions to the effect that titanium oxide is solid-phase reacted with barium carbonate and barium carbonate is decomposed, thereby producing BaO whose ionic property is high and same is solidly dissolved into the TiO₂ particles.

As was explained in Item (ix) above, furthermore, there are descriptions to the effect that a structure which is rich in TiO₂ phase at the core and different kind metal oxide phases in the shell is observed.

From what has been described above, it is believed that the invention according to Claim 1 of this application is the invention which is described in Reference 1.

Accordingly, it is believed that the invention pertaining to Claim 1 of this application is not to be granted a patent pursuant to the stipulations contained

in Article 29, Clause 2 of the Law of Patents.

b. On Claim 2:

(B) Comparison between the invention according to Claim 2 and the invention described in Reference 1.

The invention according to Claim 2 of this application relates to titanium oxide described in Claim 1 where the amount of said barium compound is such that barium is in the amount of from 0.001 to 0.1 mol as compared with 1.0 mol of titanium.

As was mentioned in Item (viii), the grain size is described on lines 1 and 2 on page 13 of Reference 1 and, as was mentioned in Item (ix), it is possible for the granular oxide composition to assume a core/shell structure. On the basis of these facts, some examples of the calculations in the case where BaO is a mono-layer and is attached to the surface of the TiO₂ will be shown in Table 1 below:

Table 1

(Translator's Note: See p. 9.)

According to the descriptions on p. 54 of Reference 2 which was explained earlier, the surface OH density of the titanium oxide grains is between 9 and 11 OH/nm² in the case of titanium oxide of the rutile type and between 12 and 14 OH/nm² in the case of titanium oxide of the anatase type.

Table 1:

	Rutile	Rutile	Anatase	Anatase
Number of OH groups /nm ² on the surface (Based on p. 54 of Reference 2)	10	10	13	13
Density of OH groups on the surface	1.66667E-05	1.66667E-05	2.16667E-05	2.16667E-05
Primary Grain Size (nm) (From Reference 1)	0.008	0.3	0.008	0.3
BET Conversion m ² /g (Converted from the Primary grain diameter)	187.5	5	187.5	5
Amount of SiO ₂ Adsorption (mono-layer) wt%	15.79	0.50	19.60	0.65
Amount of BaO adsorption (mono-layer) wt%	32.35	1.26	38.33	1.63
(BaO/TiO ₂) molar Ratio	0.25	0.01	0.32	0.01

If a calculation is carried out in the case where Ba and OH are attached at the rate of 1 : 1 on the basis of the OH density in these descriptions and the specific surface area of the grains in Reference 1 (calculable from the mean primary grain size), it is obvious that BaO/TiO₂ will assume values in the range between 0.01 and 0.3 (approximately) as is shown in Table 1.

In Table 1, for example, it is shown by the formula of the surface OH group density = (number of the OH groups on the surface)/(6 x 10²³),

By the formula SiO₂ adsorption volume = (surface OH group density) x (BET) x 60/√1 + (surface OH group density) x BET x 60/√,

By the formula BET = (4 (pi)r²)/[(4/3)(pi)r³ x 4/], where 4 indicates the density of TiO₂,

By the formula BaO adsorption volume = (surface OH group density) x (BET) x 153/√1 + (surface OH group density) x BET x 153/√,

By the formula BaO/TiO₂ = BET x (surface area OH group density)/(1/79.9),

If, further, it is assumed that Ba and OH are attached at the rate of 1 : 2, it is obvious that the molar ratio of BaO/TiO₂ will further move in a downward direction. In view of the fact that, in actuality, BaO is not uniformly attached to the titanium oxide surface in a single layer but rather in plural layers, the range of the molar ratios will further be widened.

In other words, it is believed that the "range between 0.001 and 0.1" as described in the Patent in this application is the range of values which can easily be arrived at on the basis of Reference 1.

(C) Comparison Between the Invention According to Claim 3 and the Invention Described in Reference 1.

The invention according to Claim 3 of this application relates to titanium oxide wherein said barium compound is attached to the surface of each of said grains in an amorphous state.

The (0014) in the specification of this application contains descriptions to the following effect:

It is known that, in the step of heat treatment described above, the barium compound existing on the surface of the titanium oxide powder exists on the surface of each grain of the titanium oxide powder in the form of a layer of approximately 10 nm in thickness. In this case, there are three forms of the barium compound as will be shown below and which form is to be assumed is dependent upon the temperature employed in the heat treatment in the heat treatment process for the powder as described above.

Moreover, Section 0016 in the specification of this application contains descriptions to the following effect:

In the second form, the barium compound is attached to the surface of each grain of the titanium oxide powder in the form of BaCO_2 and in an amorphous state. This form tends to be produced at the time when the temperature used for the heat treatment happens to be such an intermediate temperature as in the range between 150 and 600 degrees centigrade.

From these descriptions, it is obvious that the barium compound in an amorphous state that exists on the surface of the titanium oxide powder is obtained

in a heat treatment at a temperature in the range between 150 and 600 degrees centigrade.

In view of the fact that it is described on lines 10 through 15 on page 12 of Reference 1 that a titanium compound and a barium compound are mixed and heated for a period in the range between 0.5 and four hours at a temperature in the range between 300 and 600 degrees centigrade as explained in Item (vii) above, it can be assumed that what is obtained by using the technology described in Reference 1 is also in an amorphous state.

From what has been described above, it can be interpreted that the invention according to Claim 3 of this application is the invention which was described in Reference 1. Accordingly, it is believed that the invention according to Claim 3 of this application cannot be granted a patent pursuant to the stipulations contained in Article 29, Clause 2 of the Law of Patents.

(D) Comparison Between the Invention According to Claim 4 and the Invention Described in Reference 1.

The invention which is described in Claim 4 of this application relates to titanium oxide powder wherein said barium compound is attached to the surface of each of said grains in the form of BaCO_2 and in an amorphous state.

Regarding the fact that the barium compound is BaCO_3 , Reference 1 states on lines 24 through 26 on page four, as described in Item (v), that the salt that contains a metallic element is a carbonate that contains an alkaline earth metal and, as described earlier, the alkaline earth metals include barium. Thus, it is interpreted that the invention according to Item

4 of this application is the invention which was described in Reference 1.

Accordingly, it is believed that the invention according to Claim 4 of this application is not to be granted a patent pursuant to the stipulations contained in Article 29, Clause 2 of the Law of Patents.

(E) Comparison Between the Invention According to Claim 5 and the Invention Described in Reference 1.

The invention which is described in Claim 5 of this application relates to titanium oxide in which said barium compound exists on the surface of each of the said grains in the state of having been reacted with titanium oxide.

Regarding the reaction of the barium compound with titanium oxide, lines 16 through 24 on page one of the specification in Reference 1 describe the fact that, as has been described in Item (i) above, when titanium oxide is reacted in solid phase with barium carbonate, the barium carbonate is decomposed, thereby producing BaO whose ionic property is high and this is solidly dissolved into the TiO₂ particles. From this fact, too, it can be interpreted that the invention according to Claim 5 of this application is the invention which has been described in Reference 1.

Even from the descriptions, as described in Item (viii), that the particulate oxide composition may assume a core/shell structure due to the different metal oxide crystalline structures and that, for instance, a structure rich in TiO₂ phase at the core and different kind metal oxide phases in the shell is observed in the titanium-metallic particulate oxide compo-

sition that contains a mixed crystalline state where a titanium-oxygen-different metal bonding exists in the primary particles, for example, it can be interpreted that the invention according to Claim 5 of this application is the invention which is described in Reference 1.

Accordingly, the invention pertaining to Claim 5 of this application cannot be granted a patent pursuant to the stipulations contained in Article 29, Clause 2 of the Law of Patents.

(5) Conclusion

As described above, the inventions according to Claims 1, 2, 3, 4 and 5 of this application fall under the stipulations contained in Article 29, Clause 2 of the Law of Patents. Accordingly, this application is to be rejected pursuant to the stipulations contained in Article 49 of the Law of Patents.

(Table of Items Submitted)

(Name of Item) Official Publication of International Kokai (Laid Open) No. 01/81245	1
---	---

(Name of Item) Gaku Kiyono: Titanium Oxide: Its Physical Properties and Application Techniques, p. 54, published by Gihodo Publishing Company, 1991.	1
--	---

【物件名】 提出の理由

20301930335



- 1 -

【書類名】 刊行物等提出書
【提出日】 平成15年10月10日
【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001-68424

【出願公開番号】 特開2002-265278

【発明の名称】 酸化チタン粉末およびその製造方法、チタン酸バリウム粉末の製造方法、誘電体セラミックス、ならびに積層セラミックコンデンサ

【提出者】

【住所又は居所】 省略

【氏名又は名称】 省略

【提出する刊行物等】

未 照 合

【添付書類】

5 335

資料1

国際公開第01/81245号、公開日：平成13年（2001年）11月1日

優先日：2000年4月25日 特願2000-124816

2001年2月19日 特願2001-041462

資料2

酸化チタン 物性と応用技術 第54頁 清野学著 技報堂出版 1991年発行

【提出の理由】

(1) 提出理由の要旨

本願は、平成13年（2001年）3月12日に特許出願され、平成14年（2002年）9月18日に出願公開されたものである。

しかし、本願請求項1～5に係る発明は、本願出願日前を優先日とし、本願出願後に公開された刊行物（資料1）に記載された発明であり、特許法第29条の2の規定により特許を受けることができない。

以下、その理由を述べる。

(2) 本願発明

本願の請求項1～5に係る発明は、出願公開公報の【特許請求の範囲】に記載されたとおりの、

「【請求項1】 各粒子の表面にバリウム化合物を存在させている、酸化チタン粉末。

【請求項2】 前記バリウム化合物の存在量は、チタン1.0モルに対して、バリウムが0.001～0.1モルである、請求項1に記載の酸化チタン粉末。

【請求項3】 前記バリウム化合物は、アモルファスの状態で各前記粒子の表面に付着している、請求項1または2に記載の酸化チタン粉末。

【請求項4】 前記バリウム化合物は、 BaCO_3 、およびアモルファス状態で各前記粒子の表面に付着している、請求項1または2に記載の酸化チタン粉末。

【請求項5】 前記バリウム化合物は、酸化チタンと反応した状態で各前記粒子の表面に存在している、請求項1または2に記載の酸化チタン粉末。」

にあるものと思料される。

(3) 提出する資料の内容

(A) 資料1は、本願出願日前を優先日とし、本願出願後に公開された刊行物である。各々の記載事項及び記載されているに等しい事項は、下記のとおりである。

資料1（国際公開第01/81245号公報）

(1) 資料1の明細書第1頁の【背景技術】の寛（第16行～第24行）には、

「酸化チタンを約1200℃の温度下で炭酸バリウムと固相反応させて誘電体のチタン酸バリウムが製造される。 $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiCO}_3 + \text{CO}_2$

この反応では、炭酸バリウムが約700℃で分解してイオン性の高い BaO を生成し、これが共有結合性のある TiO_2 粒子中へ固溶してチタン酸バリウムが生成する。チタン酸バリウムの粒径は、反応時の TiO_2 の結晶子サイズによって決定されるので、原料としての酸化チタンの結晶性、粒径等が重要となる。また、～」と記載されている。

即ちここには、酸化チタンの粒子の周囲にバリウム酸化物（化合物）が存在していることが記載されている。

(ii) 資料1の第4頁第6行以降には、

「本発明は、以下の酸化チタン含有酸化物複合体の製造方法、その方法で得られる酸化チタン含有酸化物複合体及びその酸化物複合体を含有する組成物に関する。」と記載されている。

(iii) 資料1の第4頁第9行～第13行には、

「酸化チタン含有酸化物複合体の気相製造法において、四塩化チタンを含有する原料ガスと酸化性ガスとをそれぞれ700℃以上に予熱して、金属系元素を含む塩の溶液またはスラリーと反応させて、BET比表面積5～200m²/gを有する微粒子状酸化物複合体を製造することを特徴とする酸化チタン含有酸化物複合体の製造方法。」と記載されている。

(iv) 資料1の第4頁第14行～第15行には、

「2. 酸化物複合体が、チタン-酸素-金属系元素の結合を含んだものである前記1項に記載の酸化チタン含有酸化物複合体の製造方法。」と記載されている。

更に、資料1の第4頁第24行～第26行には、

(v) 「4. 金属系元素を含む塩が、アルカリ土類金属を含む水酸化物、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、有機酸塩、からなる群より選ばれる少なくとも1種の塩である前記1項または2項に記載の酸化チタン含有酸化物複合体の製造方法。」と記載されている。

即ち資料1の第4頁には、資料1の第1頁に記載されたBaOをTiO₂粒子中へ固溶させてチタン酸バリウムを生成するような微粒子状酸化チタンの製造のための背景技術に基づき、チタン-酸素-金属系元素の結合を含んだ酸化物複合体を製造するために、金属系元素を含む塩の溶液またはスラリーと反応させる際、金属系元素として、アルカリ土類金属塩を適用できることが記載されている。

そして、アルカリ土類金属とは、周期律表第Ⅰ族元素のうち、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウムの総称であることが技術常識であるので、上記チタン-酸素-金属系元素の結合を含んだ酸化物複合体とは、酸化チタンの粒子の周囲にバリウム酸化物（化合物）が存在しているものを意味することが明らかである。

(vi) 資料1の第11頁の第4行～第5行には、

「前記金属系元素を含む塩は、溶液状態やスラリー状態で反応器に供給することができるが、溶液状態で供給が好ましい。」と記載されている。

(vii) 資料1の第12頁第10行～第15行には、

「金属系元素を含む塩溶液またはスラリーは、～四塩化チタンおよび酸化性ガスの反応混合物に向けて導入される。反応管内に導入されたガス及び金属系元素を含む塩溶液またはスラリーは混合され反応した後、冷却ガスで急冷され、その後バグフィルター5に送られて微粒子状酸化物複合体が捕集される。捕集粒子は例えばオープンにて空気雰囲気下、300～600℃に0.5～4時間加熱して脱塩処理する。」と記載されている。

(viii) 試料1の第13頁第1行～第2行には、

「本発明の微粒子酸化物複合体の平均一次粒子径は、0.008μm～0.3μm、好ましくは0.015μm～0.15μmの範囲を有する。」と記載されている。

(ix) 資料1の第13頁第7行～第11行には、

「本発明の製造方法により得られる粒子状酸化物複合体は、異種金属酸化物結晶構造体によってコア（核）/シェル（殻）構造をとってもよい、例えば、一次粒子内にチタン-酸素-異種金属結合が存在した混晶状態を含むチタン-金属系微粒子酸化物複合体では、コアにTiO₂相が、シェルに異種金属酸化物相が富んだ構造が観察されている。」と記載されている。

即ちここには、先の資料1の第4頁に記載された異種金属としてバリウムを適用できるとの記載と併せて、コアにTiO₂相が、シェルにバリウム酸化物相が富んだ構造につい

て記載されている。

(B) 資料2は、酸化チタンの基本的性質について記載された文献であり、この資料2の第54頁（第4章 酸化チタンの基本的性質）の下段には、酸化チタン粒子の表面OH濃度はルチルで $9 \sim 11 \text{ OH/nm}^2$ 、アナターゼで $12 \sim 14 \text{ OH/nm}^2$ と記載されています。

(4) 刊行物記載に基づく新規性欠如について

a. 請求項1について

(A) 請求項1に係る発明と資料1に記載された発明との対比

本願請求項1に係る発明は、各粒子の表面にバリウム化合物を存在させている酸化チタン粉末に関するものである。

前記したように、先に項目(iii)～(v)で説明した資料1の第4頁に記載された事項と、先に項目(v)で述べたとおり、アルカリ土類金属とは周期律表第II族元素のうちバリウムを含むものであることが技術常識であるという事項から、資料1に記載のチタン-酸素-金属系元素の結合を含んだ酸化物複合体とは、酸化チタンの粒子の周囲にバリウム酸化物(化合物)が存在しているものを意味することが明らかである。

また、先の項目(i)で述べたとおり、資料1の明細書第1頁に、酸化チタンを炭酸バリウムと固相反応させること、炭酸バリウムを分解させてイオン性の高いBaOを生成し、これをTiO₂粒子中へ固溶することが記載されている。更には、前記項目(i)において説明した如く、「コアにTiO₂相が、シェルに異種金属酸化物相が富んだ構造が観察されている。」と記載されている。

以上のことから、本願請求項1に係る発明は、資料1に記載された発明であると思料される。

従って本願請求項1に係る発明は、特許法第29条の2の規定により特許を受けることができないものと思料される。

b. 請求項2について

(B) 請求項2に係る発明と資料1に記載された発明との対比

本願請求項2に係る発明は、前記バリウム化合物の存在量は、チタン1.0モルに対して、バリウムが0.001～0.1モルである、請求項1に記載の酸化チタンに係るものです。

先に項目(viii)で述べた通り資料1の第13頁の第1行～第2行に粒子径が記載され、項目(ix)で述べたとおり「粒子状酸化物複合体がコア/シェル構造をとっても良い」と記載されているが、これらを基に仮にBaOがmono layer（単層）でTiO₂の表面に付着しているとした場合の計算例を以下の表1に示す。

「表1」

	ルチル	ルチル	アナターゼ	アナターゼ
表面OH基の数 個/nm ² (資料2第54頁より)	10	10	13	13
表面OH基密度 mol/m ²	1.66667E-05	1.66667E-05	2.16667E-05	2.16667E-05
一次粒子径 μm (資料1より)	0.008	0.3	0.008	0.3
BET換算 m ² /g (一次粒子径より換算)	187.5	5	187.5	5
SiO ₂ 吸着量(単層) wt%	15.79	0.50	19.60	0.65
BaO吸着量(単層) wt%	32.36	1.26	38.93	1.63
(BaO/TiO ₂) モル比	0.25	0.01	0.92	0.01

ここで先に説明した資料2の第54頁の記載によれば、酸化チタン粒子の表面OH濃度はルチル型の酸化チタンで $9 \sim 11 \text{ OH/nm}^2$ 、アナターゼ型の酸化チタンで $12 \sim 14 \text{ OH/nm}^2$ と記載されています。

そこで、これら記載のOH濃度と資料1の粒子の比表面積（平均一次粒子径から算出可能）から、BaとOHが1:1で付いている場合を算出すると上記の表1の如くBaO/TiO₂が0.01~0.3程度の値となることが明らかです。

例えば表1において、表面OH基密度＝（表面OH基の数）／（6×10²³）の関係式で示され、

$BET = (4\pi r^2) / \{(4/3)\pi r^3 \times 4\}$ 「ここで4はTiO₂の密度を示す。」の関係式で示され、

SiO₂吸着量＝（表面OH基密度）×（BET）×60／{1＋（表面OH基密度）×BET×60}の関係式で示され、

BaO吸着量＝（表面OH基密度）×（BET）×153／{1＋（表面OH基密度）×BET×153}の関係式で示され、

BaO/TiO₂＝BET×（表面OH基密度）／（1/79.9）の関係式で示される関係となります。

また、仮にBaとOHが1:2で付いているとすれば、BaO/TiO₂のモル比は更に低下する方向になることが明らかです。実際には酸化チタン表面にBaOが単層で均一に付くよりも、鹿の子状態であったり、複層になると考えられるから、モル比の範囲は更に広いことが想起されます。

即ち、本願特許の記載にある「0.001~0.1」との記載は、資料1から容易に想到される値であると考えられます。

(C) 請求項3に係る発明と資料1に記載された発明との対比

本願請求項3に係る発明は、前記バリウム化合物がアモルファスの状態で各前記粒子の表面に付着しているという酸化チタン粒子に係るものです。

本願明細書の段落0014には、「上述した熱処理工程において酸化チタン粉末の表面に存在するバリウム化合物は厚みが10nm程度の層状の形態をもって、酸化チタン粉末の各粒子の表面に存在することがわかっている。この場合、バリウム化合物の形態としては、次のような3種類の形態があり、いずれの形態をとるかは、前述した粉体の熱処理工程での熱処理温度に依存する。」と記載されている。

更に本願明細書の段落0016には、「第2の形態では、バリウム化合物は、BaCO₃およびアモルファスの状態で酸化チタン粉末の各粒子の表面に付着している。この形態は、熱処理温度がたとえば150℃~600℃というように中間的な温度である場合に生じやすい。」と記載されている。

これらの記載から、酸化チタン粉末の表面に存在するアモルファス状態のバリウム化合物は、150℃~600℃の熱処理で得られることが明らかである。

これに対して資料1の第12頁第10行~第15行には先の項目(vii)で説明したように、チタン化合物とバリウム化合物を混合して300~600℃に0.5~4時間加熱すると記載されていることから、資料1の技術で得られるものも、アモルファス状態であると想定することができる。

以上のことから、本願の請求項3に係る発明は、資料1に記載された発明であると解される。従って本願請求項3に係る発明は、特許法第29条の2の規定により特許を受けることができないものと思料される。

(D) 請求項4に係る発明と資料1に記載された発明との対比

本願請求項4に記載の発明は、前記バリウム化合物が、BaCO₃、およびアモルファス状態で各前記粒子の表面に付着している酸化チタン粉末に係るものです。

バリウム化合物がBaCO₃であることに関し、先に項目(v)で述べたとおり、資料1の第4頁第24行~第26行には、金属系元素を含む塩が、アルカリ土類金属を含む炭酸塩であると記載され、アルカリ土類金属には先にも述べたとおりバリウムが含まれるので、本願の請求項4に係る発明は、資料1に記載された発明であると解される。

従って本願請求項4に係る発明は、特許法第29条の2の規定により特許を受けることができないものと思料される。

(E) 請求項5に係る発明と資料1に記載された発明との対比

- 5 -

本願請求項5に記載の発明は、前記バリウム化合物は、酸化チタンと反応した状態で各前記粒子の表面に存在している酸化チタンに係るものです。

バリウム化合物が酸化チタンと反応することについては、先の項目(i)で述べたとおり、資料1の明細書第1頁の第16行～第24行には、酸化チタンを炭酸バリウムと固相反応させること、炭酸バリウムを分解させてイオン性の高いBaOを生成し、これをTiO₂粒子中へ固溶することが記載されているので、この記載から見ても、本願の請求項5に係る発明は、資料1に記載された発明であると解される。

また、先の項目(viii)で述べたとおり「粒子状酸化物複合体は、異種金属酸化物結晶構造体によってコア（核）／シェル（殻）構造をとってもよい、例えば、一次粒子内にチタン－酸素－異種金属結合が存在した混晶状態を含むチタン－金属系微粒子酸化物複合体では、コアにTiO₂相が、シェルに異種金属酸化物相が富んだ構造が観察されている。」との記載から見ても、本願の請求項5に係る発明は、資料1に記載された発明であると解される。

従って本願請求項5に係る発明は、特許法第29条の2の規定により特許を受けることができないものと思料される。

(5) 結論

以上詳述したように、本願の請求項1、2、3、4及び5に係る発明は、特許法第29条の2の規定に該当するものである。したがって、本願は、特許法第49条の規定により拒絶されるべきである。

【提出物件の目録】

【物件名】

国際公開第01/81245号公報

1

【物件名】

酸化チタン 物性と応用技術 第54頁

清野学著 技報堂出版

1991年発行

1